



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08029375 A**(43) Date of publication of application: **02.02.86**

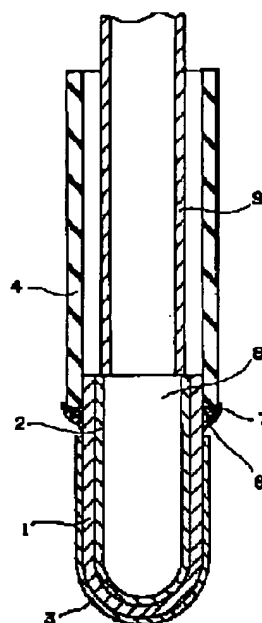
(51) Int. Cl.

G01N 27/406(21) Application number: **08160338**(71) Applicant: **TOKYO YOGYO CO LTD**(22) Date of filing: **12.07.94**(72) Inventor: **YAJIMA TAMOTSU****(54) SENSOR FOR MEASURING QUANTITY OF
HYDROGEN DISSOLVED IN MOLTEN METAL****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a sensor suitable for measuring quantity of hydrogen dissolved in molten metal particularly in a low temperature range of 500°C or lower capable of being used in a temperature range of 300-1000°C and of preventing bubbles from sticking to a boundary face between the sensor and the molten metal and an insulative oxide film from being formed thereon.

CONSTITUTION: A solid electrolyte member 1 is formed to be a pipe of which one end is closed with a proton-conductive ceramics or a glass. A porous electrode 2 is provided on the inner surface of the solid electrolyte member 1 and a reference gas containing a prescribed concentration of hydrogen is supplied to the inner section of the solid electrolyte member 1. A metallic coating film 3 made from a metal such as platinum is formed on the outer surface of the solid electrolyte member 1.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-29375

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/406

G 0 1 N 27/ 58

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-160336

(22) 出願日 平成6年(1994)7月12日

(71) 出願人 000220767

東京窯業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄
鋼ビルディング

(72) 発明者 矢嶋 保

岐阜県可児郡御嵩町御嵩2192-345

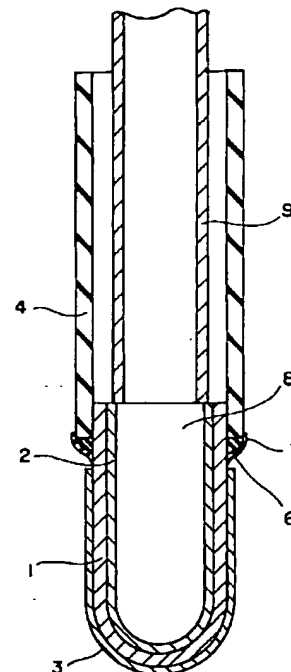
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 熔融金属中の水素溶解量測定用センサ

(57) 【要約】

【目的】 300～1000℃の温度域で使用可能であり、センサと熔融金属との界面に気泡が付着すること及び絶縁性酸化物膜が形成されることを回避でき、特に500℃以下の低温域において熔融金属中の水素溶解量を測定するのに好適の熔融金属中の水素溶解量測定用センサを提供する。

【構成】 固体電解質部材1はプロトン導電性セラミックス又はガラスにより一端が閉塞された管状に形成されている。この固体電解質部材1の内面には多孔質電極2が設けられており、この固体電解質部材1内には所定濃度の水素を含有する基準ガスが供給される。また、固体電解質部材1の外面には、白金等の金属からなる金属コーティング膜3が形成されている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材に設けられた基準極と、この基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準物質と、前記固体電解質部材の熔融金属に浸漬される部分に設けられた金属膜とを有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項2】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により一端が閉塞された管状に形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材の内面上に形成された基準極と、この基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準物質と、前記固体電解質部材の外側の熔融金属に浸漬される部分に設けられた金属膜とを有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項3】 前記金属膜は、白金、ニッケル、亜鉛、金、銀、クロム、鉄、アルミニウム、パラジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、ジルコニウム、チタン、ランタン、イットリウム及び希土類金属のうちの少なくとも1種の金属により構成され、厚さが1乃至500 μm であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロトン導電性を有する固体電解質部材を使用して熔融金属中の水素濃度を測定する熔融金属中の水素溶解量測定用センサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熔融金属中の水素濃度を測定する方法としては、以下に示す方法がある。

【0003】①イニシャルバブル法

先ず、熔融金属をサンプリングし、この熔融金属をヒーターを内蔵した測定室内に配置する。その後、前記測定室内を減圧状態にして熔融金属の表面から最初に気泡が発生したときの測定室内の温度及び圧力から水素量を算出する。

【0004】②減圧凝固法

サンプリングした熔融金属を減圧下で凝固させ、凝固後の試料内の気泡の状態観察、標準試料の比重との比較及び試料断面の気泡の状態から水素ガス量を求める。

【0005】③分圧平衡法

少量の不活性ガスを溶湯に注入しこれを循環させて、水素ガスが不活性ガス中に拡散し平衡状態になったところで前記不活性ガスを回収し、熱伝導度式検出器、ガスクロマトグラフ又は質量分析器等で不活性ガス中の水素濃度を分析し、その分析結果及び熔融金属の温度から熔融金属中の水素濃度を求める。

【0006】④真空抽出法

熔融金属をサンプリングし、急冷して凝固させた試料を真空中で加熱して、試料から放出される水素ガスの量を

2

熱伝導度式検出器、ガスクロマトグラフ、質量分析器又は赤外線分析器等を用いて定量する。

【0007】しかし、これらの従来の熔融金属中の水素濃度測定方法においては、測定に長時間を要するという欠点、測定精度が悪いという欠点又は高価な測定装置が必要であるという欠点等があり、いずれも実際の製造現場での水素溶解量の測定には適していない。

【0008】これらの問題点を解決すべく開発された測定方法に、プロトン導電性固体電解質を用いたガス濃淡電池式の水素センサがある。この種のセンサは、プロトン導電性を有する固体電解質からなる部材の一方の面側に多孔性電極（基準極）及びこの基準極に接触し濃淡電池の起電力の基準となる基準物質を配設し、他方の面（測定極）を熔融金属に接触させて、基準極側の水素分圧と熔融金属中の水素濃度との間の水素活量の差によって生じる起電力から熔融金属中の水素濃度を検出するものである。このセンサは、熔融金属中の水素濃度を直接測定することが可能であり、応答速度が速く、高い精度を得ることができるという利点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のプロトン導電性固体電解質を用いたセンサは、熔融金属との接触により固体電解質が還元されて固体電解質と熔融金属との界面に絶縁性の酸化物膜が形成されてしまうため、長時間の測定が困難であるという難点がある。また、固体電解質と熔融金属との界面に気泡が付着しやすいため、測定極側の電極反応の分極が大きく、精度が低下するという欠点もある。

【0010】固体電解質部材と熔融金属との間にガス室を設け、熔融金属と固体電解質部材とが直接触れないようにすることも考えられるが、そうすると、熔融金属が例えば亜鉛合金のように融点が高い場合に、前記ガス室に酸素ガスが残存すると共に熔融金属中の水素がガス室に放出されて平衡状態になるまでに長時間を要するため、応答速度が低下するという問題点が発生する。

【0011】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、300～1000 $^{\circ}\text{C}$ の温度域で使用可能であり、センサと熔融金属との界面に気泡が付着すること及び絶縁性酸化物膜が形成されることを回避でき、特に500 $^{\circ}\text{C}$ 以下の低温域において熔融金属中の水素溶解量を測定するのに好適の熔融金属中の水素溶解量測定用センサを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサは、プロトン導電性を有する固体電解質材料により形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材に設けられた基準極と、この基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準物質と、前記固体電解質部材の熔融金属に浸漬される部分に設けられた金属膜とを有することを特徴とする。

【0013】

【作用】本発明においては、固体電解質部材の溶融金属に浸漬される部分に金属膜が設けられており、この金属膜により溶融金属が固体電解質部材に直接接触することを防止できる。これにより、固体電解質部材の表面に絶縁性酸化物膜が形成されることを回避できる。また、この金属膜により、センサに対する溶融金属の濡れ性が向上し、センサと溶融金属との界面に気泡が付着することを回避できる。これにより、低融点金属中の水素溶解量を迅速且つ高精度で測定することができる。

【0014】前記金属膜は、白金、ニッケル、亜鉛、金、銀、クロム、鉄、アルミニウム、パラジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、ジルコニウム、チタン、ランタン、イットリウム及び希土類金属のうちから選択された金属又はこれらの金属の合金からなるものであることが好ましい。これらの金属又は合金は、固体電解質部材表面に対する密着性が優れていると共に、低融点合金との濡れ性もよいいため、固体電解質部材と低融点合金との濡れ性を改善する効果が大い。なお、前記金属膜中には、溶融金属に対する濡れ性を損なわない範囲で前記金属以外の金属又は非金属を含有していてもよい。

【0015】但し、前記金属膜の厚さが1 μ m未満であると、濡れ性を改善する効果が十分でない。また、前記金属膜の厚さが500 μ mを超えると、固体電解質部材と金属膜との熱膨張率の差が大きいため、使用時に金属膜が剥がれやすくなるという問題点が生じる。また、金属膜の膜厚が厚くなると、水素が固体電解質部材に到達するのに時間がかかり、応答速度が遅くなるという問題点も生じる。従って、前記金属膜の厚さは1乃至500 μ mであることが好ましい。

【0016】

【実施例】次に、本発明の実施例について、添付の図面を参照して説明する。図1は本発明の第1の実施例に係る溶融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。固体電解質部材1は、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ （但し、 x は0~0.05）、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 及び $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 等のようにプロトン導電性を有する組成のセラミックス又はガラスにより一端が閉塞された管状に形成されており、この固体電解質部材1の内面には例えば、Pt、Ni又は酸化物導電体等からなる多孔質電極2が焼き付け形成されている。この固体電解質部材1の外面の開放端部近傍の領域を除くその他の領域には、白金、ニッケル、亜鉛、金、銀、クロム、鉄、アルミニウム、パラジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、ジルコニウム、チタン、ランタン、イットリウム及び希土類金属のうちの1種類以上の金属又は合金により構成される金属コーティング膜3が1~500 μ mの厚さで形成されている。この金属コーティング膜3はその組織が緻密なものでもよく、多孔質なものでもよいが、金属コーティング膜3の表面には可及的に

滑らかであることが好ましい。また、この金属コーティング膜3は、どのような方法で形成されたものであってもよく、例えば、ペーストを塗付して焼き付ける方法、真空蒸着法、CVD（化学気相成長）法、PVD（Physical Vapor Deposition）法、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法及び溶射法等により形成することができる。

【0017】固体電解質部材1の開放端側の端部の外周面には、セラミックス製パイプ4が嵌合しており、このパイプ4と固体電解質部材1とは無機接着剤により接合されている。また、固体電解質部材1とパイプ4との接合部分は、ガラスシール材6により気密的に封止されている。このガラスシール材6は、その熱膨張係数がセンサの使用温度域である300乃至1000 $^{\circ}\text{C}$ における固体電解質部材1の熱膨張係数に近く、更に流動点が前記センサの使用温度以上である緻密質ガラスシール材であることが好ましい。

【0018】また、このガラスシール材6は、セラミックスからなるコーティング材7によりコーティングされている。このコーティング材7は、ガラスシール材6と溶融金属との反応を防ぐためのものである。

【0019】セラミックス製パイプ4の内側にはステンレスからなる金属製パイプ9が挿入されており、この金属製パイプ9の先端部分は多孔質電極2に接合されている。この金属製パイプ9を介して、固体電解質部材1の内側に、基準物質として、水素ガス分圧が一定に調整された基準ガス8を導入する。また、この金属パイプ9は、多孔質電極2のリードとしても作用する。

【0020】本実施例に係る水素溶解量測定用センサは、固体電解質部材1の閉塞端側を溶融金属中に浸漬すると共に、金属製パイプ9を介して固体電解質部材1の内側に基準ガス8として所定濃度の水素又は水蒸気を含むするガスを供給する。そうすると、固体電解質部材1の内側の水素分圧と外側の溶融金属中の水素濃度との差により、固体電解質部材1の内側と外側との間に起電力が発生する。この起電力を測定することにより、溶融金属中の水素濃度を測定する。この測定原理は、プロトン導電性固体電解質物質を用いたガス濃度電池の起電力を測定することにより行うものである。

【0021】プロトン導電性を示す固体電解質を用いるガス濃度電池式の水素センサは高温で安定に作動し、下記数式1で与えられる理論値に近い起電力を示す。

【0022】

【数1】

$$E = (RT/2F) \ln [P_{H_2}(1)/P_{H_2}(2)]$$

但し、 E は起電力（V）、 R は気体定数、 F はファラデー定数、 T は絶対温度、 $P_{H_2}(1)$ 及び $P_{H_2}(2)$ は夫々測定極側及び基準極側の水素分圧である。

【0023】溶融金属中の水素濃度とその溶湯上の水素分圧との間には平衡関係が成り立ち、下記数式2のシー

10

20

30

40

50

ベルトの (Sieverts) の規則に従う。

【0024】

【数2】 $S = K (P_{H_2})^{1/2}$

但し、Sは水素の平衡溶解度、Kは定数、 P_{H_2} は溶湯上の水素分圧である。

【0025】この数式2からわかるように、溶湯に接した気相中の水素分圧を測定できれば、溶湯中に溶解している水素濃度を求めることができる。

【0026】一般的に熔融金属中の水素濃度は、その溶湯と接した気相中の水素分圧と溶湯温度とに依存し、その水素分圧及び溶湯温度の依存性はシーベルト則とヘンリー (Henry) 則に従う。このため、水素濃度Sは下記数式3で表すことができる。

【0027】

【数3】

$\log S = A - (B/T) + (1/2) \log (P_{H_2})$

但し、A及びBは金属の組成に依存した定数である。

【0028】そこで、図1に示すように、一端閉塞型の固体電解質部材1の外面を熔融金属中に浸漬して、溶湯中の水素濃度を測定する。即ち、基準極と測定極との間に発生する起電力から、前記数式1を用いて水素分圧 P_{H_2} を求め、この水素分圧を数式3に代入することにより、溶湯中の水素濃度Sを求めることができる。

【0029】例えば、熔融金属中にカーボンの棒を挿入して、このカーボンの棒と金属製パイプ9との間の電位差を測定し、その結果に基づいて熔融金属中の水素溶解量を検出することができる。

【0030】この場合に、本実施例においては、固体電解質部材1の外面に金属コーティング膜3が設けられており、熔融金属と固体電解質部材1とが直接接触することを防止できるので、両者の間に絶縁性酸化物膜が形成されることを回避できる。また、熔融金属と固体電解質部材1との間にガス室等を設ける必要がないため、応答特性が優れている。更に、金属コーティング膜3により熔融金属に対する濡れ性が向上するため、センサに気泡が付着することを抑制できる。このため、気泡に起因する測定極の電極反応の分極を回避できて測定精度の低下を回避できる。従って、本実施例に係る水素溶解量測定用センサによれば、低水素濃度の場合であっても、熔融金属中の水素溶解量を長時間連続して測定することが可能であり、測定精度も高い。例えば、従来、亜鉛合金中の水素濃度は溶解量が極めて少ないために、精度よく分析することは困難であるとされていた。しかし、本実施例によれば、亜鉛合金中に溶解した水素濃度の測定も可能である。また、本実施例に係るセンサは、構造が簡単であり、起電力を測定するだけで溶湯中の水素溶解量を測定することができるので、測定装置の小型化が可能であり、実際の鑄造工程で使用するのに当たり、操作性が向上するという利点もある。

【0031】図2は本発明の第2の実施例に係る熔融金

属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。本実施例が第1の実施例と異なる点は、基準物質として固体基準物質18を使用した点にあり、その他の構成は基本的には第1の実施例と同様であるので、同一物には同一符号を付してその詳しい説明は省略する。

【0032】固体電解質部材1はプロトン導電性セラミックス又はガラスに形成されており、その内面には多孔質電極2が形成されている。また、固体電解質部材1の外面の開放端側の部分を除く領域には、白金、ニッケル、亜鉛、金、銀、クロム、鉄、アルミニウム、パラジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、ジルコニウム、チタン、ランタン、イットリウム及び希土類金属のうちの1種類以上から構成される金属又は金属合金からなる金属コーティング膜3が1~500 μ mの厚さで形成されている。

【0033】固体電解質部材1の開放側端部にはセラミックス製パイプ4が嵌合されており、このパイプ4と固体電解質部材1との接合部分はガラスシール材6により気密的にシールされ、更にガラスシール材6はセラミックスコーティング材7に被覆されている。

【0034】固体電解質部材1内には、固体基準物質18として、例えば、燐酸アルミニウムと電子導電性酸化物との混合物又は金属と金属水素化物との混合物等が装入されている。これらの物質は、水素又は水蒸気活量が常に維持されるという性質を有している。また、固体電解質部材1の開放端側にはアルミナセメント11により、封止されている。なお、リード10は、アルミナセメント11及び固体基準物質18を挿通して、多孔質電極2に電気的に接続されている。

【0035】本実施例においても、第1の実施例と同様に、低熔点熔融金属中の水素濃度を良好な精度で測定することができる。

【0036】以下、本発明の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを実際に製造し、熔融金属中の水素溶解量と起電力との関係を調べた結果について説明する。

【0037】まず、ペロブスカイト型プロトン導電性酸化物である $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-x}$ (但し、xは0~0.05)により、一端が閉塞した管状の固体電解質部材を形成した。そして、この固体電解質部材の内側に多孔質Pt電極を900℃の温度で焼き付けた。その後、無電解めっきにより、この固体電解質部材の外面にPtを10 μ mの厚さに析出させて、金属コーティング膜を得た。

【0038】次に、この固体電解質部材1をアルミナ製のパイプ4 (外径が6.5mm、内径が4.5mm、長さが500mm)の先端部にアルミナ質のセラミックス接着剤を用いて固定し、固体電解質部材1とパイプ4との接合部分をガラスシール材6で気密的にシールした。更に、このガスシール材6をアルミナ質のセラミックス

コーティング材7により被覆した。

【0039】次に、アルミナパイプ4の内側にステンレス製のパイプ9を挿入し、このパイプ9と多孔質電極2とを接触させて固定した。

【0040】このようにして形成した本発明の実施例に係る2つのセンサ（第1及び第2のセンサ）を、黒鉛るつぼ内で溶解した温度が400℃の亜鉛合金中に挿入し、センサの起電力応答を測定した。測定時にはステンレスパイプ9を介して基準極側に1体積%の水素を含んだアルゴンガスを導入した。また、熔融金属中の水素濃度は、黒鉛るつぼ内で溶解した亜鉛合金上の気相の水素ガス濃度を变化させることにより調整した。更に、熔融金属中にカーボン製の棒を挿入し、このカーボン棒と金属パイプ9との間の電位差を測定することにより、固体電解質部材の内側と外側との間の起電力測定を行った。なお、熔融金属中の温度はクロメル-アルメル熱電対（K熱電対）にて測定した。

【0041】図3は横軸に時間を取り、縦軸に起電力（EMF）をとって、気相中の水素濃度を变化させたときの起電力の変化を示すグラフ図である。また、図4は、横軸に水素分圧を取り、縦軸に起電力をとって両者の関係を示すグラフ図である。なお、図4の実線は、ネルンストの式より求められる理論起電力である。また、図4において△は第1のセンサ、○は第2のセンサを示す。

【0042】図3に示すように、本実施例に係るセンサは、水素濃度変化に対して起電力が迅速に応答した。また、図4に示すように、本実施例に係るセンサは、起電力と水素濃度との間に良好な相関関係を示し、ネルンストの式と極めてよい一致を示した。

【0043】一方、比較のために、金属コーティングが設けられていない以外は上述の実施例と同様のセンサを製造し、水素濃度と起電力との関係を調べた。しかし、このセンサにおいては、起電力が極めて不安定であり、良好な精度を得ることができないものであった。

【0044】なお、上述の実施例においては、いずれも固体電解質部材に予めセラミックス製パイプが取り付けられている場合について説明したが、使用時に固体電解質部材にセラミックス製パイプを無機接着剤により固定

してもよい。この場合は、固体電解質部材とセラミックス製パイプとの接合部を封止するシール材として、その軟化点がセンサの使用温度以下であり、流動点がセンサの使用温度以上の緻密質ガラスシール材を使用することが好ましい。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、固体電解質部材の熔融金属に浸漬される部分に金属膜が設けられているため、固体電解質部材と熔融金属とが直接接触することを防止でき、両者の間に絶縁性酸化物膜が形成されることを回避できる。また、前記金属膜により熔融金属に対する濡れ性が向上し、気泡の付着を抑制できる。このため、本発明に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサは、低融点金属の場合であっても応答性の低下及び測定極側の電極反応の分極を抑制できて、測定精度が高い。特に、本発明に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサは、従来困難であるとされていた亜鉛合金中の水素濃度を高精度で測定することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。

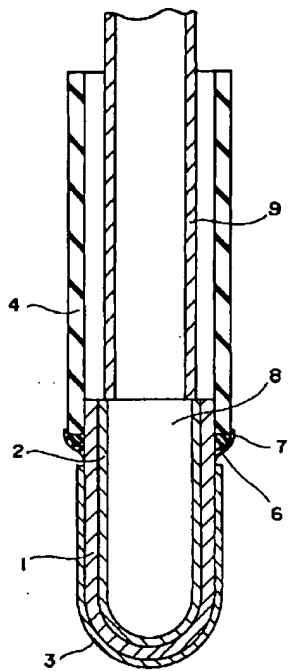
【図3】実施例のセンサにおける気相中の水素濃度を变化させたときの起電力の変化を示すグラフ図である。

【図4】同じくそのセンサにおける水素分圧と起電力との関係を示すグラフ図である。

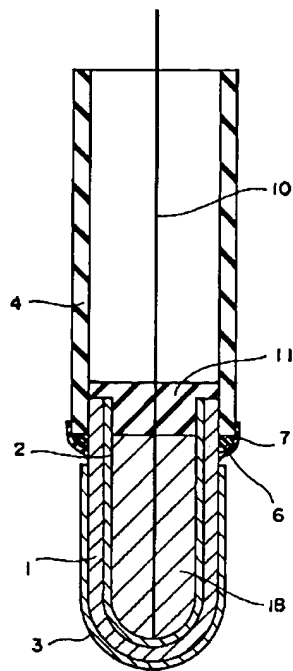
【符号の説明】

- 1；固体電解質部材
- 2；多孔質電極
- 3；金属コーティング膜
- 4；セラミックス製パイプ
- 6；ガラスシール材
- 7；コーティング材
- 8；基準ガス
- 9；金属製パイプ
- 11；アルミナセメント
- 18；固体基準物質

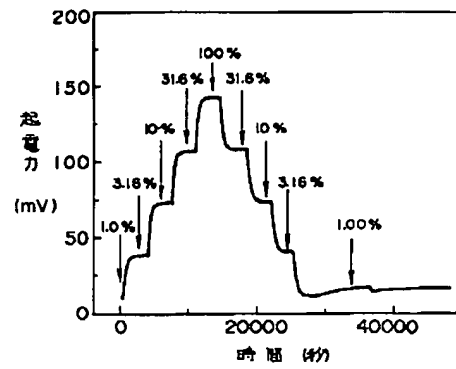
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

